

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-271016

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>B 01 D 53/14  
53/34

識別記号

1 0 3  
1 2 7  
1 3 5

庁内整理番号

8516-4D  
B-6816-4D  
Z-6816-4D

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ガスからCO<sub>2</sub>及び/或はH<sub>2</sub>Sを除去する方法

⑯ 特 願 昭61-108768

⑰ 出 願 昭61(1986)5月14日

優先権主張 ⑱ 1985年5月22日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3518368.3

㉑ 発 明 者 エクハルト、ヴァーグ ドイツ連邦共和国、6701、マクスドルフ、ビルケンシュト  
ナー ラーセ、21 アー㉒ 発 明 者 ヴェルナー、ヘフナー ドイツ連邦共和国、6840、ラムベルトハイム、イン、デア  
ア、タイヒゲヴァン、20㉓ 発 明 者 ウルリヒ、ヴァーグナ ドイツ連邦共和国、6703、リムブルガーホーフ、クノスプ  
ー シュトラッセ、7㉔ 出 願 人 バスフ アクチエンゲ ドイツ連邦共和国 6700 ルードウィツヒスハーフェン  
ゼルシャフト カール ボツシュ ストラッセ 38㉕ 代 理 人 弁理士 田代 丞治  
最終頁に続く

## 明 細 書

1. 発明の名称 ガスからCO<sub>2</sub>及び/或はH<sub>2</sub>Sを除去する方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) アルカノールアミンを含有する水性液状吸収剤によりCO<sub>2</sub>及び/或はH<sub>2</sub>S含有ガスからCO<sub>2</sub>及び/或はH<sub>2</sub>Sを除去する方法において、CO<sub>2</sub>及び/或はH<sub>2</sub>S含有ガスを吸収処理圈において40°乃至100℃で20乃至70重量%のメチルジエタノールアミンを含有する水性液状吸収剤により処理し、その頂部より処理済みガスを排出し、底部よりCO<sub>2</sub>及び/或はH<sub>2</sub>Sを帯有する水性液状吸収剤を排出して、その再生のため少くとも2段の放圧処理圈において放圧処理し、この最終段の放圧処理圈を大気圧より低い圧力で操作し、この最終段、放圧処理圈における減圧を直列に接続された機械的減圧装置及び水蒸気噴射装置により生起せしめ、再生された液状吸収剤を吸収処理圈に返還給送することを特徴とする方法。

(2) 特許請求の範囲(1)に記載された方法において、

水蒸気噴射装置が機械的減圧装置より下段に設けられていことを特徴とする方法。

(3) 特許請求の範囲(2)に記載された方法において、最終段放圧処理圈の頂部から排出されるガスを、水蒸気噴射装置を作動する水蒸気と共に、前段の放圧処理圈の底部に給送することを特徴とする方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (技術分野)

本発明は水性液状吸収剤によりガスからCO<sub>2</sub>及び/或はH<sub>2</sub>Sを除去する方法に関するものである。

## (従来技術)

ガスからCO<sub>2</sub>及び/或はH<sub>2</sub>Sを除去するために、モノエタノールアミン或はジエタノールアミンの水溶液或はシクロテトラメチレンスルホンと溶媒としてのジイソプロパノールアミン水溶液との混合物を使用することは、例えばA.L. コール(Kohl)及びF.O. リーゼンフェルト(Riesenfeld)の「ガス浄化」(Gas Purification)、1979年第3版より公知である。この公知法においては、CO<sub>2</sub>

及び場合により  $H_2S$  を帯有する溶媒は、分離塔中において蒸気補給により再生する必要があるが、これは高エネルギー消費を余儀なくする。高級炭化水素を含有する天然ガスから、シクロテトラメレンスルホンとジイソプロパノールアミン水溶液との混合物により、 $CO_2$  及び場合により  $H_2S$  を除去する場合には、更に次のような欠点加わる。すなわち高級炭化水素は上記の如き溶媒に対し高い溶解度を示し、従つて分離塔の塔頂から排出される酸性ガスは比較的大量の炭化水素を含有しており、酸性ガスが  $H_2S$  を含有する場合には後段にクラウス (Claus) 装置を接続しなければならないという欠点を有する。更に、モノエタノールアミン或はジエタノールアミンの如き1級或は2級アミンの場合は、原則的に低濃度の水溶液としてのみ使用し得るに過ぎない。何となれば高濃度で使用するときには装置各部に腐蝕をもたらすおそれがあるからである。

従つて上述の公知法における欠点を回避し得る  $CO_2$  及び/或は  $H_2S$  の除去方法を提供することが

処理圈の底部に給送する。

本発明によるこの新規方法によれば、 $CO_2$  及び/或は  $H_2S$  を帯有する溶媒乃至吸収剤は、分離塔を使用することなく単に放圧処理圈を通過させるだけで再生され、従つて投資コストの著しい軽減のみならず、エネルギー消費コストの軽減も達成できる。また本方法によれば、ガス洗浄装置における腐蝕の問題をもたらすことなく、メチルジエタノールアミンを比較的高濃度で含有する液状吸収剤を使用することも可能となる。本発明方法の更に他の利点は、ガス洗浄用水の料金が簡単な方法で節約され得ることである。ガス洗浄装置用水道料金の節約のみならず、同様にガス洗浄装置用の燃料費も節約でき、従つてガス洗浄装置用の燃料費節約のために設けられる熱交換器を小型のものとし或は全く省略することも可能である。本発明方法により再生される液状吸収剤は微量の  $CO_2$  及び/或は  $H_2S$  を含有するにとどまり、従つて少量の吸収剤を循環使用して、エネルギー消費において相当する節約をすることが可能である。

本分野における技術的課題である。

#### (本発明の要約)

しかるに、 $CO_2$  及び/或は  $H_2S$  含有ガスを吸収処理圈中において  $40^\circ$  乃至  $100^\circ C$  で20乃至70重量%のメチルジエタノールアミンを含有する水性液状吸収剤により処理し、その頂部より処理済みガスを排出し、底部より  $CO_2$  及び/或は  $H_2S$  を帯有する水性液状吸収剤を排出して、その再生のため少くとも2段の放圧処理圈において放圧処理し、この最終段の放圧処理圈を大気圧より低い圧力で操作し、この最終段放圧処理圈における減圧を直列に接続された機械的減圧装置及び水蒸気噴射装置により生起せしめ、再生された液状吸収剤を吸収処理圈に返還給送することにより、上述の欠点をもたらさない有利な  $CO_2$  及び/或は  $H_2S$  除去方法を提供し得ることが見出された。

この有利な本発明方法の1実施例においては、吸収処理圈及び放圧処理圈の頂部から排出されるガス流に含有される水分による水分ロスを補給するため、これに相当する量の水蒸気を前段の放圧

本発明方法の他の実施態様によれば、水蒸気噴射装置は機械的減圧装置の下流に接続される。これにより最終段の減圧処理圈の頂部から排出されるガスは、水蒸気噴射装置を作動する水蒸気と共に、前段の放圧処理圈の底部に給送される。

#### (本発明の構成)

本発明により処理されるべきガスとしては、例えば石炭ガス、合成ガス、コークス炉ガス、ことに天然ガスを挙げることができる。メタンのほかに高級炭化水素を含有する天然ガスから  $CO_2$  及び/或は  $H_2S$  を除去するために使用することが特に好ましい。この高級炭化水素としては、一般的に  $C_4$  乃至  $C_{10}$  の炭化水素、ことに  $C_4$  乃至  $C_{10}$  の炭化水素であつて、原則的に脂肪族系のもの、例えばエタン、プロパン、イソブタン、ノルブタン、イソペンタン、ノルペンタン、更にはヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカン及びそれ以上の高級同族体が挙げられる。このそれ以上の高級炭化水素は、脂肪族炭化水素のほかベンゼンのような芳香族炭化水素を含むことができる。天然ガスには

一般的に0.1乃至40モル%、ことに0.5乃至30モル%、特に1乃至20モル%の高級炭化水素が含まれている。

上記ガスには一般に $\text{CO}_2$ が1乃至90モル%、ことに2乃至90モル%、特に5乃至60モル%含まれている。 $\text{CO}_2$ 以外には酸性ガスとして $\text{H}_2\text{S}$ を包含し或は $\text{H}_2\text{S}$ のみを含有する。その量は例えば1モルppm乃至50モル%、ことに10モルppm乃至40モル%の範囲である。

本発明方法に使用される溶媒として、20乃至70重量%、ことに30乃至65重量%、特に40乃至60重量%のメチルジエタノールアミンを含有する水性液状吸収剤が使用される。例えば工業用純度のメチルジエタノールアミン水溶液のような溶液が吸収剤として適当である。本発明の好ましい実施態様においては、メチルジエタノールアミン水溶液は0.05乃至1モル/l、ことに0.1乃至0.8モル/l、特に0.1乃至0.6モル/lの例えばモノエタノールアミンの如き1級アミン乃至アルカノールアミン或は好ましくは2級アミン乃至

アルカノールアミン、ことにメチルモノエタノールアミン、特にピペラジンを追加的に含有するものである。

20乃至70重量%のメチルジエタノールアミンを含有する水性液状吸収剤は、更に物理溶媒を含有することができる。適当な物理溶媒としては、例えばN-メチルピロリドン、テトラメチレンスルホン、メタノール、オリゴエチレングリコールジアルキルエーテル、例えばオリゴエチレングリコールメチルイソプロピルエーテル(SEPASOLV MPE)或はオリゴエチレングリコールジメチルエーテル(SELEXOL)が挙げられる。この物理溶媒は液状吸収剤中に、一般的に1乃至60重量%、ことに10乃至50重量%、特に20乃至40重量%含有される。

本発明方法によれば、 $\text{CO}_2$ 及び/或は $\text{H}_2\text{S}$ 含有ガスをまず吸収処理圈においてメチルジエタノールアミンを含有する液状吸収剤で処理する。この場合吸収処理圈において吸収剤のための温度は40°乃至100℃、ことに50°乃至90℃、特に60°乃至

80℃に厳密に維持される。また吸収処理圈の圧力は一般に10乃至110バールとする。この吸収処理圈としては一般に吸収塔、ことに充填塔或は仕切板を設けたカラムが使用される。処理されるべきガスは塔底から、液状吸収剤は塔頂からこの吸収塔に導入され、ガス流中の酸性ガス $\text{CO}_2$ 及び/或は $\text{H}_2\text{S}$ が洗浄される。場合により含有される $\text{H}_2\text{S}$ の被処理ガス中における量は最大限120モルppm、ことに最大限10モルppm、特に最大限3モルppmであり、ガス中の洗浄されるべき $\text{CO}_2$ の量は最大限0.5乃至6モル%、ことに0.5乃至5モル%、特に1乃至4モル%程度であることが好ましい。処理されるべきガスは吸収塔の塔頂、ことに液状吸収剤の導入箇所の上方部分から排出するのが好ましい。酸性ガス $\text{CO}_2$ 及び/或は $\text{H}_2\text{S}$ を帯有する液状吸収剤は吸収塔の塔底から排出するのが好ましい。

次にこの使用済み吸収剤は少くとも2段の、ことに2乃至5段、特に2乃至3段の放圧処理圈において段階的に再生され、この最終段の放圧処理

圈は大気圧よりも低い圧力下において操作され、この減圧は直列に接続された機械的減圧装置及び水蒸気噴射装置により生起せしめられる。そして場合により同時に、吸収処理圈と放圧処理圈との頂部から排出されるガス流に含有される水分に基因する水分ロスを補給するため、これに相当する量の水蒸気を最終段より前段の放圧処理圈頂部に給送する。この最終段放圧処理圈の圧力は約0.3乃至約1バール、ことに0.4乃至約1バール、0.5乃至約0.9バールに厳密に維持するのが好ましい。機械的減圧装置としては、例えば真空ポンプ、ことにスクリー型コンプレッサ、遠心式コンプレッサの如きコンプレッサが挙げられる。水蒸気噴射装置は機械的減圧装置の下流に接続するのが好ましい。放圧処理圈の温度は一般に35°乃至100℃、ことに45°乃至90℃、特に55°乃至85℃に維持される。

本発明方法により吸収処理圈及び放圧処理圈の頂部から排出されるガス流中に含有される水分に基因する水分ロスを補給するため、最終段前段の

放圧処理圈の底部にロス量に相当する量の水蒸気を給送することが好ましい。上記の排出ガス流に含有される水分は原則的に水蒸気として排出される。最終段前段の放圧処理圈底部への給送蒸気は低圧でも中圧でも高圧でもよく、例えば1.5乃至100バールの圧力を有することができる。しかしながら、低圧、すなわち1.5乃至10バール、ことに1.5乃至5バール程度の蒸気圧であるのが好ましい。この範囲の低圧蒸気は一般に低コストで使用し得るからである。

最終段放圧処理圈の頂部から排出されるガスは、そのまま大気中に放散され、或は $H_2S$ が含有される場合は $H_2S$ を硫化、例えばクラウド装置で処理した後放散される。好ましい実施態様においては、水蒸気噴射装置を機械的減圧装置の下流に接続し、最終段放圧処理圈の頂部から排出されるガスを、水蒸気噴射装置を作動する水蒸気と共に、上記最終段前段放圧処理装置の底部に給送することが好ましい。

最終段前段の放圧処理圈底部に水蒸気噴射装置

理圈の頂部から排出されることが好ましく、また水蒸気噴射装置作動のための水蒸気と共に最終段放圧処理圈頂部から排出されるガスを最終段前段放圧処理圈の底部に給送する場合には最終段前段の放圧処理圈の頂部から排出されることが好ましい。最終段放圧処理圈の底部から排出される再生吸収剤は吸収処理圈に返還給送される。

本発明は、添附図面に略図的に示されるフローシートを参照し、その実施例に則して更に詳細に説明される。

添附図面によれば、 $CO_2$ 及び/或は $H_2S$ を含有するガス、例えば脂肪族 $C_2$ 乃至 $C_{10}$ 炭化水素の如き高級炭化水素を含有する天然ガスは、導管1を経て加圧下に吸収処理カラム2の塔底に給送される。同時に液状吸収剤として20乃至70重量%のメチルジエタノールアミン水溶液が導管3を経て吸収処理カラムの塔頂に給送される。上記ガスの対向流で給送される液状吸収剤は、酸性ガス $CO_2$ 及び/或は $H_2S$ を帯同して、導管4により吸収処理カラムの底部から排出される。洗浄されたガス

の水蒸気が給送される場合には、本方法により生ずる水分ロスを補給するために必要な量の水蒸気で水蒸気噴射装置を作動するのが好ましい。しかしながら、水分ロス補給量に相当する量よりも少ない水蒸気量で水蒸気噴射装置を作動することも可能であり、また水分ロスを補給するのに不十分な量の水蒸気を最終段前段の放圧処理圈底部に給送することも可能である。水蒸気噴射装置作動のために使用される水蒸気圧としては中圧或は高圧を使用することができるが、中圧、例えば5乃至20バール、ことに5乃至10バール範囲の圧力のものを使用することが好ましい。

最終段前段の放圧処理圈は約1乃至30バール、ことに約1乃至25バール、特に1乃至20バールで操作するのが好ましい。

放圧処理用の容器は、カラム型式のものを使用することができるが、構造には特に制約はない。例えば充填体を装填したカラムを使用することもできる。

酸性ガス $CO_2$ 及び/或は $H_2S$ は、最終段放圧処

理は導管11を経て吸収処理カラムの塔頂から排出される。除去目的物帯同吸収剤4は、次いで放圧処理用気化カラム5において、例えばバルブ、ことに放散タービンにより放圧される。ここで液状吸収剤から放散されたガスは導管6を経て放圧処理カラム5の塔頂から排出される。放圧処理カラム5の塔底から部分的に放圧処理された吸収剤の一部が導管7を経て排出され、場合により熱交換器8により例えば $0^{\circ}$ 乃至 $15^{\circ}C$ に加熱される。この場合により加熱された液状吸収剤は第2段の放圧処理カラム9内において放圧される。このカラム9は例えばコンプレッサの如き機械的減圧装置14と水蒸気噴射装置13により大気圧より低圧、例えば0.3バールの圧力に維持される。この場合水蒸気噴射装置13には、導管12を経て循環系的水分ロスを補給するために必要な量の水蒸気が給送される。放圧処理カラム9の塔頂から排出されるガスは、水蒸気噴射装置13を作動する水蒸気と共に、導管10を経て第1段の放圧処理カラム5の塔底に給送される。

実施例

ガス洗浄装置として1個の吸収処理カラムとこれに直列に接続された3個の放圧処理カラムを使用した。75バールの圧力に維持した吸収処理カラムにおいて $\text{CO}_2$ 含有天然ガス $3.15 \text{ kmol/h}$ を50重量%のメチルジエタノールアミン水溶液から成る液状吸収剤で洗浄した。

処理されるべきガスの組成は以下の通りであつた。すなわち $\text{CO}_2$ が10.0モル%、 $\text{CH}_4$ が75.0モル%、高級炭化水素( $\text{C}_2$ 乃至 $\text{C}_{12}$ 炭化水素)が15.0モル%であつた。

吸収処理カラム中を走過する吸収剤の温度は70℃であつた。洗浄されたガス中の $\text{CO}_2$ 含有分は2モル%よりも少なかつた。吸収処理カラム内を走過して除去目的物を帯同する洗浄剤、すなわち吸収剤は、第1段放圧処理カラムにおいて30バールに放圧された。ここで4モル%以下の $\text{CO}_2$ 濃度を有する中間的に放圧処理された $0.011 \text{ mol/h}$ のガスが吸収剤から放散され、第1段の放圧処理カラム塔頂から排出された。部分的放圧処理に附さ

れた液状吸収剤は次いで熱交換器により加熱され、第2段放圧処理カラムにおいて1.5バールに放圧された。99モル%以上の $\text{CO}_2$ 濃度を有する放散ガス $0.26 \text{ kmol/h}$ がこの第2段放圧処理カラムの塔頂から排出された。

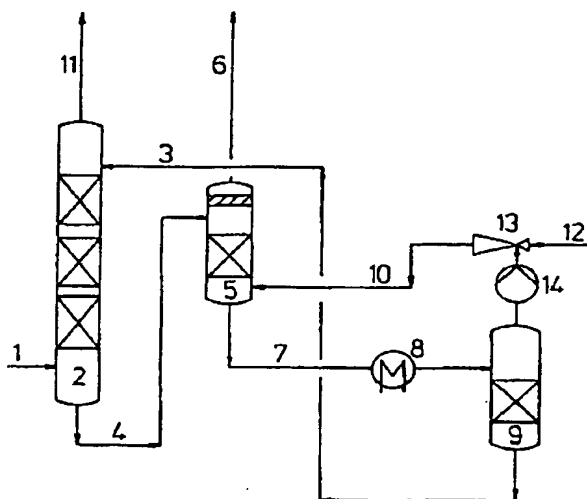
この第2段放圧処理カラムの塔底から排出された液状吸収剤は、次いで熱交換器を送過し、第3段の放圧処理カラム中において放圧された。該カラムは水蒸気噴射装置及びコンプレッサにより0.7バールの圧力に維持された。第3段放圧処理カラムの塔頂から排出されるガスは、水蒸気噴射装置を作動する水蒸気と共に、第2段放圧処理カラムの塔底に給送される。第3段放圧処理カラムの塔底から排出される液状吸収剤は循環ポンプにより吸収処理カラムの塔頂に返還給送される。

## 4. 図面の簡単な説明

添附図面は、本発明方法の1実施例によるフローシートを示すものであつて、図面中2は吸収処理圈、5は第1段乃至最終段前段の放圧処理圈、8は熱交換器、9は最終段放圧処理圈、14は機械

的減圧装置、13は水蒸気噴射装置を示す。

代理人弁理士 田 代 森 治



第1頁の続き

②発 明 者

フランツ、シューバー  
ト

ドイツ連邦共和国、6149、フュルト、ガルテンシュトラ  
セ、3